

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-100812

(43) Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl. H01L 21/318  
C23C 16/42  
H01L 21/31

(21)Application number : 10-282014 (71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
TOSHIBA CORP

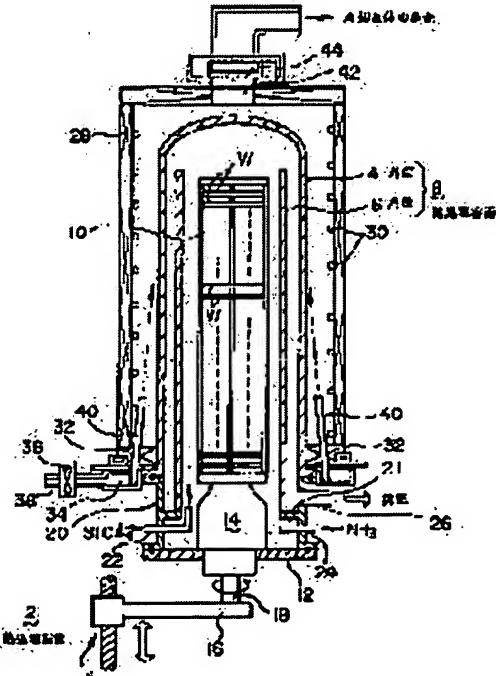
(22) Date of filing : 17.09.1998 (72) Inventor : TSUNASHIMA YOSHITAKA  
SAIDA SHIGEHIKO  
IMAI MASAYUKI  
IKEGAWA HIROAKI  
YONEKAWA TSUKASA  
YAMAMOTO HIROYUKI

## (54) METHOD FOR FORMING SILICON NITRIDE FILM

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silicon nitride film whose controllability of film thickness is satisfactory, even if the film is thin through the means of a CVD method by providing trichlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ) and ammonia ( $\text{NH}_3$ ) on the surface of a processed object as raw gases.

**SOLUTION:** N<sub>2</sub> gas is supplied into a heat treatment container 8, where a temperature is maintained to that at which a natural oxide film is difficult to adhere. A water board 10 where the multiple stages of wafers W are kept is stored, the inner part of the container 8 is set to a sealed state, N<sub>2</sub> gas is discharged, and ammonia (NH<sub>3</sub>) gas is continuously supplied instead. At processing a success film, tetrachlorosilane (SiCl<sub>4</sub>) is supplied, in addition to NH<sub>3</sub> gas. At this time, it turns into 3SiCl<sub>4</sub>+4NH<sub>3</sub>=Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+12HCl by thermal CVD method film forming reaction. Then, a silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) film is formed. The film is superior



in insulating property. In particular leak current is less, the film can be thinned and the characteristic can be improved, when it is used as the insulating film of the capacitor of a semiconductor integrated circuit such as DRAMs.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 書誌

---

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)
- (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
- (11) 【公開番号】 特開 2000-100812 (P 2000-100812 A)
- (43) 【公開日】 平成 12 年 4 月 7 日 (2000.4.7)
- (54) 【発明の名称】 シリコンナイトライド膜の成膜方法
- (51) 【国際特許分類第 7 版】

H01L 21/318  
C23C 16/42  
H01L 21/31

## 【F 1】

H01L 21/318 B  
C23C 16/42  
H01L 21/31 B

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 7

【出願形態】 FD

【全頁数】 8

- (21) 【出願番号】 特願平 10-282014
- (22) 【出願日】 平成 10 年 9 月 17 日 (1998.9.17)
- (71) 【出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 6 号

- (71) 【出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町 72 番地

- (72) 【発明者】

【氏名】 綱島 祥隆

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

- (72) 【発明者】

【氏名】 斎田 繁彦

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

- (72) 【発明者】

【氏名】 今井 正幸

【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650 番地 東京エレクトロン株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 池川 寛晃

【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650 番地 東京エレクトロン株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 米川 司

【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650 番地 東京エレクトロン株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 山本 博之

【住所又は居所】 神奈川県津久井郡城山町町屋 1 丁目 2 番 41 号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100090125

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅井 章弘

【テーマコード(参考)】

4K030

5F045

5F058

【F ターム(参考)】

4K030 AA03 AA06 AA13 AA18 BA40 CA04 CA12 DA02 FA10 GA12 JA10 KA04 KA23 LA02 LA15  
5F045 AA06 AB33 AC03 AC12 AC15 AD11 AD12 AD13 AD14 AE19 AF03 BB02 BB16 DC63 DP19 EC02 EK06 HA06  
5F058 BA06 BA11 BC08 BE10 BF04 BF24 BF30 BJ01

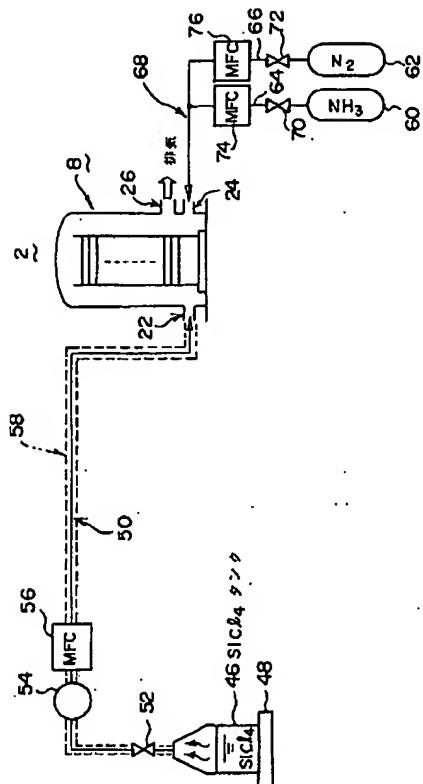
要約

---

(57) 【要約】

【課題】 絶縁性に優れた、しかも、非常に薄い成膜でも膜厚の制御性が良好なシリコンナイトライド膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 被処理体の表面に、 $\text{SiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  を原料ガスとして熱CVD法によりシリコンナイトライド膜を成膜する。これにより、絶縁性に優れた、しかも、非常に薄い成膜でも膜厚の制御性が良好なシリコンナイトライド膜を形成する。



## 請求の範囲

### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理体の表面に、 $\text{SiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  を原料ガスとして熱CVD法によりシリコンナイトライド膜を成膜するようにしたことを特徴とするシリコンナイトライド膜の成膜方法。

【請求項 2】 前記成膜処理に先立って、前記被処理体の表面は、高温下において  $\text{NH}_3$  により窒化処理が施されることを特徴とする請求項 1 記載のシリコンナイトライド膜の成膜方法。

【請求項 3】 前記窒化処理は、700～1000°Cの温度範囲内で行われることを特徴とする請求項2記載のシリコンナイトライド膜の成膜方法。

【請求項 4】 前記成膜処理のプロセス温度は、650～800°Cの範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のシリコンナイトライド膜の成膜方法。

【請求項5】前記シリコンナイトライド膜は、半導体集積回路のキャパシタの絶縁膜として用いられることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のシリコンナイトライド膜の成膜方法。

【請求項 6】 前記成膜処理は、高速昇降温が可能な縦型バッチ式の熱処理装置により行なわれるこことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のシリコンナイトライド膜の成膜方法。

【請求項 7】 前記熱処理装置へは、これが 400°C 以下の低温状態で前記被処理体をロードさせるようにしたことを特徴とする請求項 6 記載のシリコンナイトライド膜の成膜方法。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、絶縁膜等として電気的特性が良好なシリコンナイトライド膜の成膜方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 一般に、半導体集積回路を製造する場合には、半導体ウエハやガラス基板の表面にシリコン膜やシリコン酸化膜等の各種の成膜を施したり、或いは酸化処理したり、各種の熱処理が施される。このような半導体集積回路の特性を向上させる上で、中に組み込まれる個々のトランジスタやキャパシタ等の特性を向上させることは特に重要である。ところで、最近の半導体集積回路の更なる高密度化、高集積化及び多層化の要請により、一層の薄膜化が要求されている。このため、各種の絶縁膜に関しても、薄膜化を達成しつつも、従来と同様な、或いはそれ以上の絶縁性等の電気的特性の良好なものが求められている。

【0003】 このような状況下において、キャパシタ等の絶縁膜に関しても薄膜化してもリーク電流を押さえつつ、小面積で所定の容量を維持することができる電気的特性の良好な材料が求められている。このような絶縁膜の材料として、誘電率が高く、しかも絶縁性に優れていることから、 $Si_3N_4$  に代表されるシリコンナイトライド膜（シリコン窒化膜）が注目されてきている。このシリコンナイトライド膜は、従来、一般的には、ジクロルシラン（ $SiH_2Cl_2$ ）とアンモニア（ $NH_3$ ）を原料ガスとして 650 ~ 750°C の温度範囲で熱 CVD ( Chemical Vapor Deposition ) 法により成膜されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、ジクロルシランとアンモニアを用いて成膜されるシリコンナイトライド膜は絶縁性等の電気的特性にある程度は優れているが、原料ガス中のジクロルシラン中に水素基が含まれているために、現在要求されている数 nm ( 3 ~ 5 nm ) 程度の非常に薄い膜厚になると、上記水素基がリーク電流を引き起こす原因となって必ずしも高い絶縁性を発揮できない場合がある。また、上述のようにジクロルシランとアンモニアを原料ガスとして成膜すると、成膜レートがかなり高いことから、上述のように数 nm 程度の非常に薄い膜厚のシリコンナイトライド膜を形成する場合には、膜厚のコントロールを精度良く行なうことができず、所望の膜厚に精度良く設定できない、といった問題もあつた。

【0005】 本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、絶縁性に優れ、しかも、非常に薄い成膜でも膜厚の制御性が良好なシリコンナイトライド膜の成膜方法を提供することにある。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明者等は、シリコンナイトライド膜に関して鋭意研究した結果、常温で液体であり、腐食性が高く、しかも、ジクロルシランよりも高温でないと反応をしないので、取り扱いが困難であることから1100°C程度の高温でのプロセスが要求されるSiエピタキシャル成長の分野でしか利用されていなかったトリクロルシラン(SiCl<sub>4</sub>)を用いることにより、特性の良好なシリコンナイトライド膜が得られることを見い出すことにより、本発明に至ったものである。

【0007】請求項1に規定する発明は、被処理体の表面に、SiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を原料ガスとして熱CVD法によりシリコンナイトライド膜を成膜するようにしたものである。

【0008】これにより、膜厚が非常に薄くても絶縁性等の電気的特性を大幅に向上でき、しかも、成膜時での膜厚の制御性も良好にすることができる。この場合、前記成膜処理に先立って、前記被処理体の表面は、高温下においてNH<sub>3</sub>により窒化処理が施されるようにすれば、界面に付着していた自然酸化膜が窒化されて界面の状態が改善されるので、絶縁性を更に良好にすることが可能となる。この窒化処理は、例えば700~1000°Cの温度範囲内で行うのがよい。

【0009】また、前記成膜処理のプロセス温度は、650~800°Cの範囲内とすることにより、成膜レートを従来のジクロルシランを用いた成膜の場合よりも小さくできるので、膜厚の制御性を改善することが可能となる。

【0010】更に、前記シリコンナイトライド膜は、半導体集積回路のキャパシタの絶縁膜として用いることにより、特に、キャパシタの容量特性、絶縁特性等を維持したままこの薄膜化に寄与することが可能となる。

【0011】また、前記成膜処理は、高速昇降温が可能な縦型バッチ式の熱処理装置により行なうことにより、全体のプロセスを迅速に行なうことが可能となる。更に、前記熱処理装置へは、これが400°C以下の低温状態で前記被処理体をコードさせることにより、自然酸化膜の成長を一層抑制できるので、絶縁性の改善に更に寄与することが可能となる。

**【0012】**

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るシリコンナイトライド膜の成膜方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明方法を実施するための縦型バッチ式の熱処理装置を示す図、図2は熱処理装置とガス供給系を示す概略構成図である。まず、この熱処理装置について説明する。ここでは例えば被処理体である半導体ウエハの高速昇温及び高速降温を可能とするために、熱処理装置として例えば高速昇降温が可能な縦型熱処理装置を用いている。図示するようにこのバッチ式の縦型熱処理装置2は、透明な耐熱材料例えば石英よりなる有天井であり且つ底部が開口された円筒体状の外筒4とこの内側に所定の間隔を隔てて同心状に配置された円筒状の内筒6よりなる熱処理容器8を有しており、2重管構造になっている。この熱処理容器8の内部には同じく石英製のウエハポート10に上下方向に所定のピッチで多段に配置された被処理体としての半導体ウエハWが多数枚、例えば8インチウ

工ハが100枚程度収容可能になされている。

【0013】上記熱処理容器8の下端開口部にはこれを気密に開閉するフランジキャップ部12が設けられており、このキャップ部12上に石英製の保温筒14を介して上記ウエハポート10が載置される。そして、このキャップ部12はポートエレベータ15にアーム16を介して連結されており、これを昇降させることにより、ウエハポート10に載置したウエハWを熱処理容器8に対して挿脱可能としている。また、この保温筒14は、回転軸18及び図示しない回転ベルトを介してモータ等に連結されており、回転可能になされている。従って、熱処理時には、ウエハポート10と共にウエハWを回転して熱処理の均一性を確保するようになっている。また、熱処理容器8の外筒4の下部には、例えばステンレススチール製のマニホールド20が設けられ、この内側に設けた突起部21により内筒6の下端を支持している。そして、このマニホールド20に、内筒6の内側下部に原料ガスとしてテトラクロルシラン(SiCl4)ガスを導入する成膜ガスノズル22やNH3ガスを導入するガスノズル24が導入されている。また、このガスノズル24からはN2ガスも導入できるようになっている。更に、このマニホールド20には、図示しない真空ポンプに接続された排気口26が設けられており、外筒4と内筒6との間の間隙から容器8内を所望の真空中度まで真空引きできるようになっている。

【0014】一方、上記熱処理容器8の外周には、この側部及び天井部を覆って例えばセラミックファイバー製断熱材よりなる円筒体状の断熱層28が設けられており、この内側には、螺旋状或いは同軸的に筒体状に配列された加熱源としての例えは加熱ヒータ30が高い密度で配列されている。この加熱ヒータ30は、例えは2ケイ化モリブデン(MoSi2)を主成分とした発熱抵抗体(カンタル社製のカンタルスーパー加熱源)よりなり、常温では抵抗値が非常に小さく、高温になると抵抗値が大きくなる性質を有する。この加熱ヒータ30は、従来のFeCrAl加熱源の表面負荷が1200°Cにおいて $2\text{W/cm}^2$ であるのに対して $10\sim30\text{W/cm}^2$ 程度と非常に大きく、数倍~10数倍の発熱量が得られ、ウエハWに対して例えは $50\sim200\text{°C/min}$ の高速昇温が可能となっている。

【0015】また、断熱層28の下部は、断熱シール部材32を介して熱処理容器8の下部と接合され、この下部にはその周方向に沿ってリング状の冷却ヘッダ34が設けられる。この冷却ヘッダ34には、途中に送風ファン36を介設した冷却気体導入通路38が接続されると共に、この冷却ヘッダ34からは上記熱処理容器8の外周壁と断熱層28の内壁との間隙内に延びる冷却ノズル40が適当数設けられており、熱処理終了後の降温時に熱処理容器8の外周壁に冷却気体を吹き付けることによりこれを高速で冷却してウエハWを高速降温できるようになっている。この時の降温速度は例えは $30\sim100\text{°C/min}$ である。そして、この断熱層28の天井部には、上記冷却気体を排出する排気口42が形成されており、この排気口42には、ウエハWの熱処理時にここを閉じる開閉可能になされたシャッタ44が設けられる。

【0016】このように構成された熱処理装置2には、図2にも示すように原料ガスとして

SiCl<sub>4</sub> や NH<sub>3</sub> を供給する系や、 N<sub>2</sub> ガス等の不活性ガスを供給する系が設けられる。具体的には、常温で液体の SiCl<sub>4</sub> は SiCl<sub>4</sub> タンク 46 内へ収容され、このタンク 46 は温度コントロール機能を有する加熱源 48 により気化温度以上、例えば 55°C 程度に加熱維持されている。この SiCl<sub>4</sub> タンク 46 は SiCl<sub>4</sub> ガス通路 50 を介して前記熱処理装置 2 の成膜ガスノズル 22 に連結されている。この SiCl<sub>4</sub> ガス通路 50 の途中には、開閉弁 52、レギュレータ 54 及び流量を制御するマスフローコントローラの如き流量制御器 56 等が順次介設されている。また、上記タンク 46 の出口から上記成膜ガスノズル 22 に至る SiCl<sub>4</sub> ガス通路 50 には、再液化を防止するために例えばテープヒータ 58 が巻回されており、この通路 50 を SiCl<sub>4</sub> ガスの気化温度以上の、例えば 75 ~ 85°C 程度に加熱維持し得るようになっている。

【0017】また、 NH<sub>3</sub> ガスを貯留する NH<sub>3</sub> ガスボンベ 60 及び N<sub>2</sub> ガスを貯留する N<sub>2</sub> ガスボンベ 62 は、それぞれ分岐ガス通路 64、66 に接続され、各分岐ガス通路 64、66 は合流してガス通路 68 となって前記他方のガスノズル 24 に接続されている。そして、各分岐ガス通路 64、66 には開閉弁 70、72 及びマスフローコントローラの如き流量制御器 74、76 がそれぞれ介設されている。尚、ガスノズル 24 の設置数を増やし、 NH<sub>3</sub> ガスと N<sub>2</sub> ガスをそれぞれ独立させて別々のノズルから熱処理容器 8 内へ導入するようにしてもよい。

【0018】次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する。図 3 は本発明方法を説明するためのタイミングチャートを示す図である。図 3 中において縦軸は温度を示している。まず、ウエハ W の熱処理容器 8 内へのウエハ W のロードに先立って、熱処理容器 8 内をウエハ W に対して自然酸化膜が付着し難い温度である 300 ~ 600°C の範囲、例えば 400°C に維持し、更に自然酸化膜の発生を抑制するために熱処理容器 8 内に N<sub>2</sub> ガスを所定の流量で供給し、この状態で多数枚のウエハ W を多段に保持したウエハポート 10 をその下方よりロードして上昇させてこの容器内へ収容し、下端開口部をキャップ部 12 で密閉して容器 8 内を気密状態とする（期間 A）。尚、容器 8 の温度が 300°C よりも低いと、この後の昇温のために必要以上に時間を要してしまうのでこれを 300°C 以上に予熱しておく。

【0019】次に、 N<sub>2</sub> ガスの供給を停止して熱処理容器 8 内を真空引きして N<sub>2</sub> ガスを排出し（期間 B）、そして、代わりに NH<sub>3</sub> ガスを所定の流量で供給し（期間 C）、しばらくしたならば加熱ヒータ 30 への電力投入量を急増させてウエハ W を 50 ~ 100°C / 分程度の速度で急速昇温し（期間 D）、これを 700 ~ 1000°C の温度範囲内、例えば 900°C に維持して前処理を所定の時間、例えば 30 分程度行なう（期間 E）。この前処理によりウエハ W は表面処理され、例えばこのウエハ W の表面に僅かに付着している可能性のある有機汚染

物や $\text{SiO}_2$ の自然酸化膜を窒化処理し、この後この上に積層されることになるシリコンナイトライド層との界面の特性を改善するようになっている。この時の $\text{NH}_3$ ガスの流量は、例えば2000 sccm程度であり、プロセス圧力は6 Torr程度である。

【0020】このように前処理(表面処理)が終了したならば、ウエハWを所定のプロセス温度、例えば700°Cまで例えば30~100°C/分の速度で急速降温して(期間F)、温度を安定化させ(期間G)、そしてこの温度にてシリコンナイトライド膜の成膜処理を行なう(期間H)。これまでの間は、 $\text{NH}_3$ ガスを供給し続け、また、この成膜処理の間にも $\text{NH}_3$ ガスを供給し続ける。そして、この成膜処理時には、 $\text{NH}_3$ ガスに加えて所定量の流量でテトラクロルシラン( $\text{SiCl}_4$ )を供給する。このテトラクロルシランは、図2に示すように $\text{SiCl}_4$ ボンベ46内を例えば55°Cで加熱維持することにより液状 $\text{SiCl}_4$ をガス化し、これを流量制御しつつ $\text{SiCl}_4$ ガス供給通路50を介して熱処理容器8へ供給される。この場合、 $\text{SiCl}_4$ ガス供給通路50はテープヒータ58により85°C程度に加熱されているので、 $\text{SiCl}_4$ ガスは再液化することなく安定的に供給されることになる。この時、下記の式による熱CVD法成膜反応によって、シリコンナイトライド膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )が形成される。

$$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$$

【0021】この成膜のプロセス条件は、 $\text{NH}_3$ ガスが100~1000 sccmの範囲内、例えば200 sccm程度、 $\text{SiCl}_4$ ガスが10~100 sccmの範囲内、例えば20 sccm程度、圧力は0.1~1.0 Torrの範囲内、例えば0.2 Torr程度であり、処理時間は形成すべき膜厚にもよるが、例えば膜厚が6 nmの場合には30分程度である。このようにして $\text{SiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ とよりなる原料ガスを用いて熱CVD法によりシリコンナイトライド膜の成膜処理が終了したならば、 $\text{NH}_3$ ガスと $\text{SiCl}_4$ ガスの供給を停止して熱処理容器8内を真空引きして残留ガスを排出し(期間I)、そして、サイクルバージを行ないつつ例えば30~100°C/分の速度で急速降温してウエハWを自然酸化膜が発生し難い温度、例えば400°Cまで冷却する(期間J)。その後は、熱処理容器8内に $\text{N}_2$ ガスを供給しつつこれより処理済みのウエハWをアンロードして処理を終了する(期間K)。

【0022】このようにして形成されたシリコンナイトライド膜は、ジクロルシランと $\text{NH}_3$ ガスを用いて熱CVD法によって形成された従来のシリコンナイトライド膜と比較して、絶縁性に優れ、特に、DRAM等の半導体集積回路のキャパシタの絶縁膜として用いた場合には、リーク電流が少なくなって薄膜化が可能となり、その特性を向上させることができる。このようにリーク電流を少なくできる理由は、原料ガス中に水素を含むジクロルシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )を用いた従来のシリコンナイトライド膜は膜中に水素が含まれてリーク電流の

発生原因となっていたが、本発明のように原料ガス中に水素を含まないテトラクロルシラン(SiCl4)を用いた場合には、シリコンナイトライド膜中に水素が含まれないようになるからである、と考えられる。また、シリコンナイトライド膜の成膜の前にウエハ表面を窒化処理する前処理を行なうことにより、この表面に付着していた自然酸化膜や有機物が窒化されて除去されるので、界面における特性が改善されて絶縁性を更に良好にできる。

**【0023】**次に、本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜の特性の評価を行なったので、その結果について説明する。図4は本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜のリーク電流を示すグラフである。この時、膜厚は共に3.3nmである。このグラフから明らかなように、本発明方法のシリコンナイトライド膜は、従来方法のシリコンナイトライド膜よりもリーク電流が少なく、絶縁性に優れていることが判明した。また、図5は本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜の膜厚とリーク電流 $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ における印加電圧との関係を示すグラフである。このグラフから明らかなように、膜厚を一定とした場合には、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ のリーク電流が流れる時の印加電圧は、常に従来方法によるシリコンナイトライド膜よりも本発明方法によるシリコンナイトライド膜の方が高く、すなわち絶縁性が良好である。換言すれば、例えば印加電圧が1Vで $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ のリーク電流を許容できるとすれば、従来方法のシリコンナイトライド膜では約4.3nmの膜厚が必要であるが、本発明によるシリコンナイトライド膜ならば約3.8nmの膜厚で済み、薄膜化に対応して半導体集積回路に適していることが判る。

**【0024】**また、図6は本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜の各成膜レートと成膜温度との関係を示すグラフである。このグラフから明らかなように650°C以上では従来のシリコンナイトライド膜よりも本発明のシリコンナイトライド膜の方が成膜レートが小さくなっており、従って、数nmの非常に薄い膜を精度良く形成するためには、成膜レートの小さい本発明方法の方が膜厚制御性に優れていることが判明する。但し、成膜温度が800°Cよりも大きくなると、成膜レートが1nm/mi<sup>n</sup>を越えてしまうので、膜厚が数nm程度の薄膜の形成においては精密に膜厚を制御することが困難となる、という不都合が生ずるので好ましくなく、従って、前述の期間Hにおける成膜温度は650~800°Cの範囲内に設定すべきである。また、本発明方法のシリコンナイトライド膜の面内及び面間の膜厚の均一性を評価したので、その結果を表1に示す。

**【0025】**

**【表1】**

測定位置	TOP (nm)	CTR (nm)	BTM (nm)
1	3.85	3.97	4.09
2	3.92	4.01	4.13
3	3.92	4.02	4.13
4	3.93	4.03	4.15
5	3.96	4.07	4.18
6	3.88	3.99	4.09
7	3.89	4.00	4.11
8	3.90	4.01	4.12
9	3.91	4.01	4.12

【0026】評価にあたっては、ウエハポートのトップ( TOP )、センタ( CTR )、ボトム( BTM )のそれぞれから成膜したウエハを取り出し、各ウエハについて均一に分散された9点のポジションの膜厚を測定した。この表1中の数値の計算の結果、膜厚の面内均一性は±1.07~1.45%であり、また膜厚の面間均一性は±4.07%であり、共に従来方法の場合と略同じであることが判明した。尚、上記実施例ではシリコンナイトライド膜をキャパシタの絶縁膜として用いた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、トランジスタのゲート絶縁膜、層間絶縁膜等に用いるようにしてもよいのは勿論である。また、上記実施例では本発明方法をバッチ式の縦型の熱処理装置により実施した場合を例にとって説明したが、これに限定されず、横型の熱処理装置或いは枚葉式の熱処理装置を用いてよいのは勿論である。更には、被処理体としては半導体ウエハに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも適用できるのは勿論である。

### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。請求項1に規定するように、 $\text{SiCl}_4$ と $\text{NH}_3$ を原料ガスとして熱CVD法によりシリコンナイトライド膜を形成することにより、従来方法による膜よりも絶縁性が高くて電気的特性が良好な絶縁膜を形成することができる。請求項2及び3に規定するように、成膜前に被処理体の表面の窒化処理を行なえば、表面に付着している有機物や自然酸化膜が窒化されるので、界面の改善ができる、特性が更に優れた絶縁膜を形成することができる。請求項4に規定するように、成膜時のプロセス温度を650~800°Cの範囲内に設定することにより、成膜レートを小さくして膜厚の制御性を向上させることができる。請求項5に規定するように、本発明方法によるシリコンナイトライド膜をキャパシタの絶縁膜として用いることにより、膜厚が薄くて、特性の良好なキャパシタを形成することができる。請求項6に規定するように、本発明方法の成膜処理を、高速昇降温が可能な熱処理装置により行なえば、昇温及び降温時にそれ程時間を必要とせず、スループットを向上させることができる。請求項7に規定するように、熱処理装置へは、これが400°C以下の低温状態で前記被処理体をロードさせるようにすれば、被処理体に発生する自然酸化膜が一層抑制され、更に特性の良好なシリコンナイトライド膜を形成することができる。

## 図の説明

---

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明方法を実施するための縦型バッチ式の熱処理装置を示す図である。

【図 2】熱処理装置とガス供給系を示す概略構成図である。

【図 3】本発明方法を説明するためのタイミングチャートを示す図である。

【図 4】本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜のリーク電流を示すグラフである。

【図 5】本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜の膜厚とリーク電流  $1.0 \times 10^{-8} \text{ A} / \text{cm}^2$  における印加電圧との関係を示すグラフである。

【図 6】本発明方法によるシリコンナイトライド膜と従来方法によるシリコンナイトライド膜の各成膜率と成膜温度との関係を示すグラフである。

### 【符号の説明】

2 热処理装置

4 外筒

6 内筒

8 热処理容器

10 ウエハポート

22 成膜ガスノズル

30 加熱ヒータ

46 SiCl<sub>4</sub> タンク

48 加熱源

50 SiCl<sub>4</sub> ガス通路

58 テープヒータ

60 NH<sub>3</sub> ガスボンベ

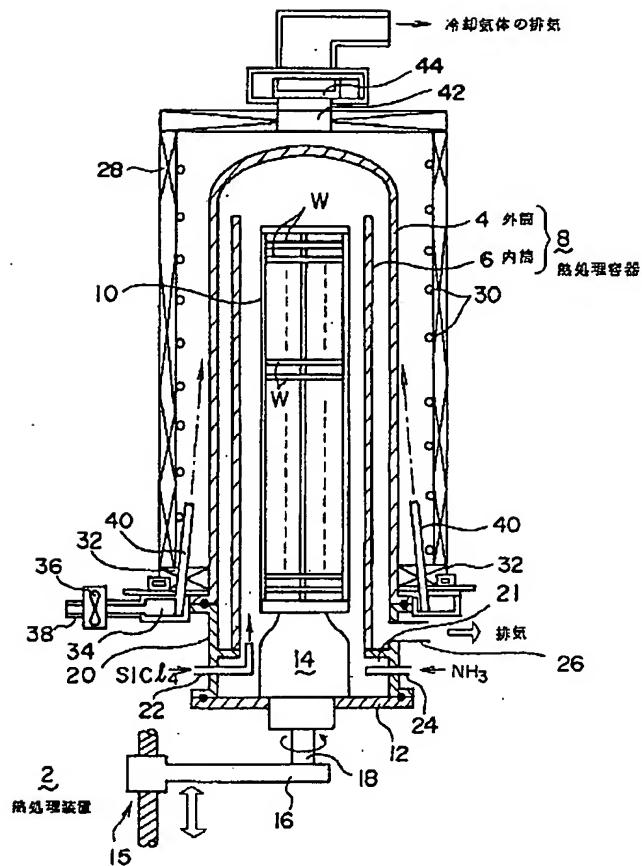
62 N<sub>2</sub> ガスボンベ

W 半導体ウエハ (被処理体)

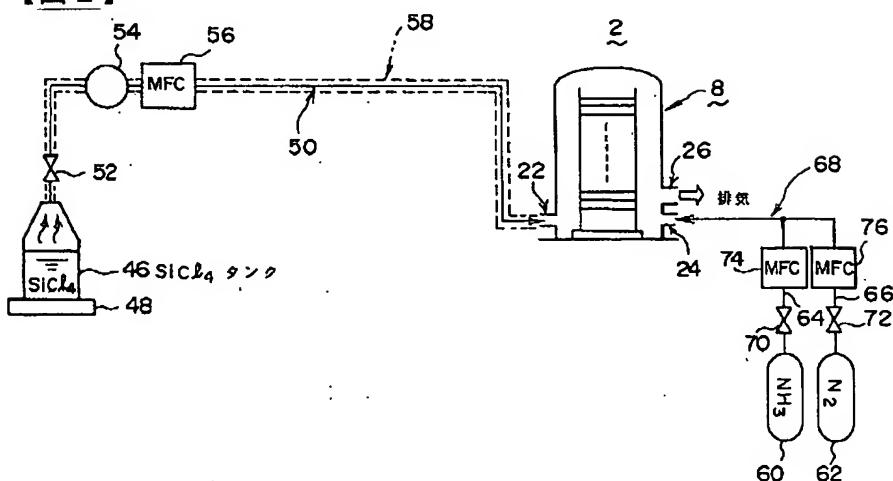
## 図面

---

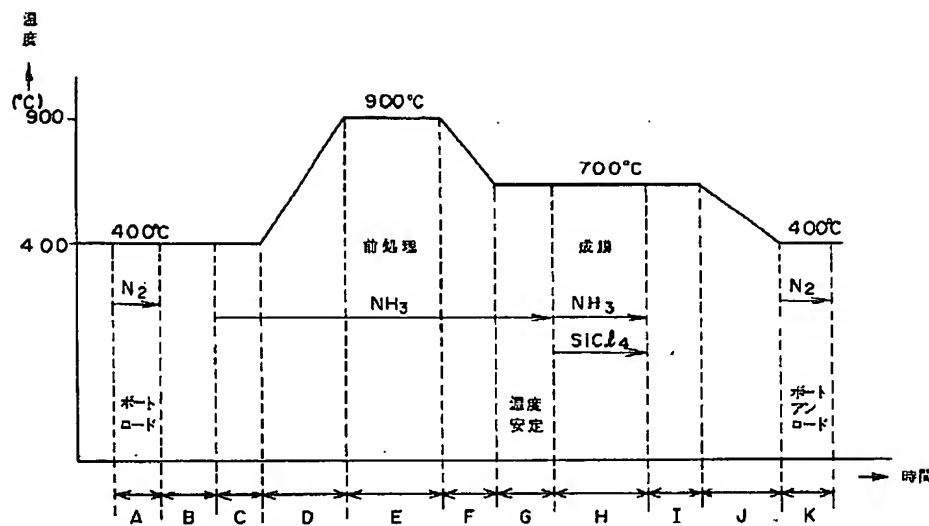
### 【図 1】



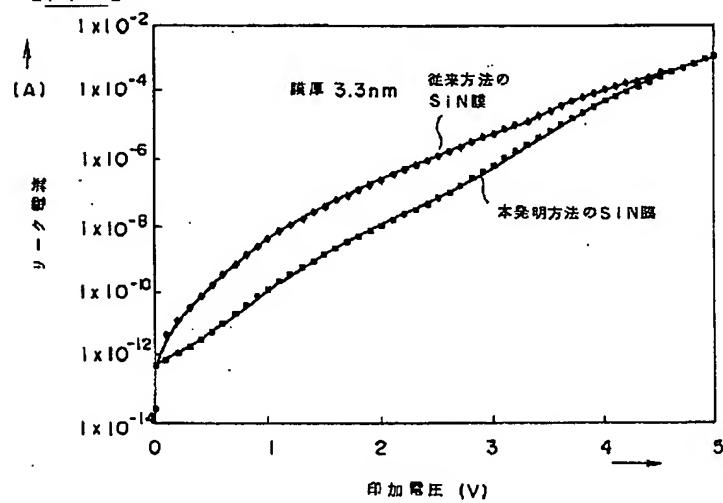
【図2】



### 【図3】



【図 4】



【図 5】

